

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

METHOD FOR GROWING SEMICONDUCTOR CRYSTAL FILM

Patent Number: JP4164895
 Publication date: 1992-06-10
 Inventor(s): NAKAMURA SHUJI
 Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD
 Requested Patent: ☐ JP4164895
 Application Number: JP19900288665 19901025
 Priority Number(s):
 IPC Classification: C30B25/14; C30B29/38; H01L21/205
 EC Classification:
 Equivalents: JP2628404B2

Abstract

PURPOSE: To enable growth of a semiconductor having a large area on the substrate surface in high yield by blowing a reaction gas on the substrate parallel or obliquely to the substrate surface while blowing a pressurizing gas toward the substrate in growing a semiconductor crystal film mainly of a nitrogen compound.

CONSTITUTION: A semiconductor crystal film of a nitrogen compound such as GaN, InN or AlN is grown. In the process, a reaction gas, e.g. NH₃, H₂ or Ga(CH₃)₃ is blown on the surface of a substrate 1 parallel or obliquely thereto. A pressurizing gas, e.g. NH₃ or H₂ is simultaneously blown toward the substrate to grow the objective semiconductor crystal film.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-164895

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)6月10日

C 30 B 25/14
29/38

C
D

7821-4G
7821-4G
7821-4G
7739-4M

H 01 L 21/205

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 半導体結晶膜の成長方法

⑯ 特 願 平2-288665

⑰ 出 願 平2(1990)10月25日

⑱ 発 明 者 中 村 修 二 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社
内

⑲ 出 願 人 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100

⑳ 代 理 人 弁理士 豊 栖 廣 弘

明 細 書

1. 発明の名称

半導体結晶膜の成長方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板の表面に反応ガスを噴射して、加熱された基板表面に半導体結晶膜を成長させる方法において、

基板の表面に、平行ないし傾斜して反応ガスを噴射すると共に、基板に向かって押圧拡散ガスを噴射することを特長とする半導体結晶膜の成長方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

この発明は、主として窒素化合物の半導体結晶膜を成長させる方法に関し、とくに、基板に反応ガスを噴射してその表面に半導体結晶膜を成長させる方法に関する。

【従来の技術】

一般に、GaN、InN、AlNまたはこれら

の半導体結晶は、第3図～第6図に示される装置で成長が行われる。

例えば、GaNを基板の表面に成長させる方法を第3図に基づいて説明すると次のようになる。

① 基板として、通常サファイアのC面を使用する。サファイア基板1をカーボンセプター4の上に載せる。

② H₂を流しながら、高周波誘導加熱によりカーボンセプター4を950℃～1150℃まで高温に加熱する。

③ Ga源として、トリメチルガリウム(TMG)、N源としてアンモニア(NH₃)を、H₂をキャリアーとして、反応ガス噴射管から基板表面に噴射する。

これらの反応ガスは、内径が約5mm～10mmの細い反応ガス噴射管2でもって、基板1上部のすぐ近くに噴射される。反応ガスの流速は、2m/sec以上の高流速として、基板に吹き付けられる。

このようにして成長時間30分～60分間で約2～5μmぐらいのGa₂Nをサファイア基板の上に成長できる。

【発明が解決しようとする課題】

この方法で半導体結晶膜を基板上に成長させるには、反応ガスの流通を速くする必要がある。それは、反応ガスの流通を2m/sec以上に速くしないと、Ga₂Nを成長できないことが理由である。この原因は、反応ガスの流通を速くしないと、TMGとNH₃が基板に到達するまでに、何か付加化合物ができってしまうとか、または反応温度が高いので熱対流が大きくて反応ガスが基板に到達しないことが理由と推測される。

このように、反応ガスを高速流とするために、従来の成長方法は、内径5mm～10mmの細い反応ガス噴射管を使用している。細い反応ガス噴射管は、基板の上方から5mm～10mm離れた位置に下端開口を配設する。

この状態で、サファイア基板の表面にGa₂Nを

に、細い反応ガス噴射管を新しいものと交換するか、あるいは、洗浄する必要があり、作業性が非常に悪く大変であった。

この発明は、これらの欠点を解決することを目指して開発されたもので、この発明の重要な目的は、基板表面に大面積の半導体結晶膜を高い歩留で成長できる半導体結晶膜の成長方法を提供することにある。

【課題を解決する為の手段】

本発明の半導体結晶膜の成長方法は、従来の欠点を解決する為に、基板と平行ないし傾斜して反応ガスを噴射し、さらに、基板に向かって押圧拡散ガスを流すように構成したものである。

本発明の半導体結晶膜の成長方法は、基板に平行ないし傾斜して噴射された反応ガスを、押圧拡散ガスでもって、基板に吹き付けられるように方向転換させている。

好ましい例においては、反応ガスを基板と平行な方向に高速で噴射し、押圧拡散ガスを基板に垂

成長させると、半導体結晶膜の面積も、約3mm²～10mm²となって非常に小さいものしか得られない。例えば、2インチ径のサファイア基板を使用すると、半導体結晶膜の成長面積は、約2/5以下であり、非常に歩留が悪い。このように、従来の成長方法では、基板の表面に10mm²以上の大面積に、半導体結晶膜を均一に成長できない欠点があった。

また、従来技術は、基板の表面に、一回半導体結晶膜を成長させる毎に、細い反応ガス噴射管の先に大量にGa₂Nの粒が付着する。このため次回に半導体結晶膜を成長させるときに、温度を上昇させると、反応ガス噴射管に付着したGa₂Nが分解してGaメタルができ、反応中にこのGaメタルが基板の上に落ちる欠点がある。基板の表面にGa₂Nが落ちた部分はGa₂Nが成長しなくなる。このため、サファイア基板の歩留が極端に悪くなる欠点がある。

このため、極端な場合は、毎回反応のたびごと

直な方向に流して、基板の上部で反応ガスを基板に向けて吹き付けるように方向変更する役目をしている。

基板の上部から垂直に流す押圧拡散ガスは、H₂、N₂、NH₃ガスを単独で、あるいはこれ等の混合ガスが使用できる。この方向に噴射される押圧拡散ガスは、反応ガスの方向を基板の向かう方向に変えるものであるから、反応ガスに害をおよぼさない全ての不活性なガスを使用できる。

基板に上から垂直に押圧拡散ガスを流す副噴射管は、好ましくは、下方に向かって太くなる円錐形に成形される。この形状の副噴射管で押圧拡散ガスを噴射すると、反応ガスを均一に基板に向かって流すことができ、サファイア表面に均一にGa₂Nを成長できる特長がある。

【作用】

この発明の半導体結晶膜の成長方法は、第1図に示すように、反応ガスを基板1と平行ないしは傾斜して噴射し、さらに、押圧拡散ガスを基板1

に向かって噴射して、反応ガスを基板1に吹き付ける方向に変更する。

以下、この発明の成長方法を実現する装置を示す第2図に基づいて、半導体結晶膜が成長される状態を説明する。

この図に示す装置を使用して、サファイヤ基板にGaNを成長させるには、反応ガス噴射管2からTMGと、 NH_3 と、 H_2 とを混合した反応ガスを基板1と平行方向に流す。さらに、基板1の上部より、副噴射管3でもって、押圧放散ガスとして N_2 - H_2 の混合ガスを基板1に向けて垂直に流す。

サファイヤ基板1は、1000~1050℃に加熱されたサセプター4に載せられて水平面で回転される。サセプター4は、下面の中心に垂直に固定されたシャフト5で回転される。閉鎖チャンパー6内の成長圧力は大気圧に調整されている。

【実施例】

以下、この発明の実施例を図面に基づいて説明

出入口は、気密に閉塞できる蓋が取り付けられている。さらに、閉鎖チャンパー6には、内部のガスを排気する排気口8が開口されている。排気口8は、排気ポンプ（図示せず）に連結されており、排気ポンプでガスが強制的に排気される構造となっている。

サセプター4は、上面が水平で、それ自体が水平面で回転自在にできるようになっており閉鎖チャンパー6内に配設されている。したがって、サセプター4は、例えば半径が30~100mm、高さが30~50mmの円柱状で、下面の中心に垂直にシャフト5で固定されている。

サセプター4は、下面に配設されたヒータ7によって1000℃以上に加熱される。サセプター4は耐熱性があり、しかも、加熱状態において閉鎖チャンパー6内のガスを汚染しない物質、例えば、炭素の表面を炭化硅素でコーティングした材質で作られる。

ヒータ7は、サセプター4の下方に、接近する

する。但し、以下に示す実施例は、この発明の技術思想を具体化する為の方法を例示するものであって、この発明の方法は、成長条件や使用する装置の構造を下記のものに特定するものでない。この発明の半導体結晶膜の成長方法は、特許請求の範囲に記載の範囲に於て、種々の変更を加えることができる。

さらに、実施例を説明する前に、この発明の成長方法に使用できる装置を説明する。

第2図に示す半導体結晶膜の成長装置は、GaN、AlN、InNあるいはこれ等の混晶のエピタキシャル膜を、MOCVD法で成長させる装置であって、閉鎖チャンパー6と、サセプター4と、ヒータ7と、反応ガス噴射管2と、副噴射管3とを備えている。

閉鎖チャンパー6は、ステンレスでもって、外気から遮断できる閉鎖された形状に作られている。閉鎖チャンパー6は、図示しないが、サファイヤの基板1を出し入れする出入口が設けられている。

が接触しないように配設されており、サセプターに内蔵された温度センサー（図示せず）で制御されて、サセプター4を設定温度に過熱する。

反応ガス噴射管2は、サセプター4の上に載せられた基板1の上面に、反応ガスを噴射する。したがって、反応ガス噴射管2は、閉鎖チャンパー6を、水平ないしは多少傾斜して気密に貫通して固定されている。反応ガス噴射管2は、先端を基板1の近傍まで延長している。

反応ガス噴射管2は、水素と、アンモニアガスと、トリメチルガリウム（TMG）または、トリメチルアルミニウム（TMA）ガスを、基板1の表面に向かって噴射する。

副噴射管3は、閉鎖チャンパー6の上面を気密に貫通して固定されている。副噴射管3は、上から下に向かって、水素や窒素等の不活性なガスを基板1に向けて噴射する。副噴射管3は、不活性なガスを基板1の上面に均一に吹き付けることができるように、下方に向かって開口面積が大き

なるテーパ状をしている。副噴射管3の下端開口部は、基板1の大きさにほぼ等しく設計される。さらに、副噴射管3の下端は、基板1の上面に接近して開口される。

第2図に示す半導体結晶膜の成長装置を使用し、下記の状態で窒素化合物である半導体結晶膜を成長させる。

〔実施例1〕

下記の工程で、サファイヤ基板にGaNを成長させる。

- ① 洗浄してきれいな2インチφのサファイヤ基板1(C面)を、サセプター4の上に載せる。
- ② ステンレス製の閉鎖チャンバー6内の空気を排気ポンプで排気して、内部をH₂で置換する。
- ③ その後、H₂ガスを、反応ガス噴射管2と副噴射管3から閉鎖チャンバー6に供給しながら、サセプター4を1150℃まで上昇する。
- ④ その後、この状態を10分間保持し、サファイヤ基板表面の酸化膜を除去する。

ノマルスキー顕微鏡により膜厚分布を観測した。その結果、半導体結晶膜の膜厚は面内で4μm±10%に入っており、非常に均一であった。

さらに、この実施例1で得られたGaNは、その純度を示すキャリア濃度が 1×10^{18} 個/cm²、ホール移動度が250 cm²/V·secと極めて優れていた。ちなみに、従来の方法で得られたGaNのキャリア濃度は 2×10^{18} 個/cm²、ホール移動度が50 cm²/V·secであるから、この方法で得られたGaNは20倍も純度が高くなる。

また装置の上部の副噴射管は全く汚れずに奇麗であった。さらに、この装置でも、2回以上続けて反応させても、成長された半導体結晶膜の表面には全くGaは付かなかった。

〔実施例2〕

下記の工程で、サファイヤ基板の表面に、AlNをバッファ層として成長させ、その後GaNを成長する。

- ① よく洗浄した2インチφのサファイヤ基板1

⑤ 次に、基板1の反応温度を1000℃まで下げて安定するまで静置する。

⑥ 続いて、閉鎖チャンバー6上部の副噴射管3から水素と窒素とを供給し、水平の反応ガス噴射管2からは、アンモニアガスと水素ガスを供給する。

副噴射管3から閉鎖チャンバー6に供給する水素ガスの流量は、5リットル/分、窒素の流量は5リットル/分とする。反応ガス噴射管2から噴射するアンモニアガスの流量は5リットル/分、水素ガスの流量は1リットル/分に調整し、この状態で、温度が安定するまで待つ。

⑦ その後、反応ガス噴射管2から、アンモニアと水素ガスに加えて、TMGガスを噴射し始める。TMGガスの流量は、 5.4×10^{-3} モル/分とする。この状態で、成長が開始され、60分間成長させる。この成長過程において、サセプター4を5rpmで回転させる。

得られた基板を閉鎖チャンバー6から取り出し、

C面)をサセプター4の上に載せる。

② 閉鎖チャンバー6内の空気を十分に排気して、H₂で置換する。

③ H₂ガスを、反応ガス噴射管2と副噴射管3から閉鎖チャンバー6に供給しながら、サセプター4を1150℃まで上昇する。

④ その後、この状態を10分間保持し、サファイヤ表面の酸化膜を除去する。

⑤ 次に、基板1の温度を600℃までゆっくりと下げる。

基板1の温度が600℃になると、上部の副噴射管3から水素を、反応ガス噴射管2からはアンモニアガスと水素とトリメチルアルミニウム(TMA)ガスを供給する。

副噴射管3から供給される水素の流量は15リットル/分とする。反応ガス噴射管2から噴射されるアンモニアガスの流量は5リットル/分、水素の流量は1リットル/分、TMAガスの流量は 1×10^{-3} モル/分とする。

この状態を1分間続けて、サファイア基板1の表面にA2Nのバッファ層を成長させる。

⑤ 次にTMAガスの供給のみを停止して、他のガスを供給しながら、基板1の温度を1000℃まで上昇させる。

⑥ 基板1が1000℃に加熱された後、TMAに代わって、TMGガスを 5.4×10^{-4} mol/minの流量で供給して、60分間でGaNを成長させる。

この時、副噴射管3と反応ガス噴射管2からは水素とアンモニアガスを前述の流量で供給する。

また、この成長過程において、サセプター4は5rpmで回転させる。

成長後、閉鎖チャンバー6から基板1を取り出して、ノマルスキー顕微鏡で観測した。その結果この実施例2で得られた半導体結晶膜は、2インチのサファイア基板1全面に成長されており、その表面は鏡面で、膜厚は2インチ基板1全面で $5 \mu\text{m} \pm 10\%$ であった。

を噴射する。

副噴射管3から噴射される水素の流量は5リットル/分、窒素の流量は5リットル/分とする。

反応ガス噴射管2から噴射するアンモニアガスの流量は5リットル/分、水素の流量は1リットル/分、TMGガスの流量は 2.2×10^{-4} mol/min、TMIガスの流量は 1.5×10^{-4} mol/minとする。

この状態を120分続けて、サファイア基板1の表面にIn_{0.5}Ga_{0.5}Nの優晶膜を成長させる。

成長後、基板1を閉鎖チャンバー6から取り出し、膜厚を観測した。その結果、2インチ基板1全面にわたって、膜厚が $2 \mu\text{m} \pm 10\%$ のInGaNが成長されていた。

この半導体結晶膜を使用して、フォトルミネッセンス測定を室温で行うと、440nmの発光が観測された。

[従来法によるGaNの成長]

またこの方法の装置で2回以上続けて反応して、反応ガス噴射管からGaが基板1上に飛んでくることがなく、基板1上には全くGaが飛んでなかった。また上部の副噴射管も全く汚れなかった。
[実施例3]

下記の工程で、サファイア基板の表面に、InGaNを成長する。

① よく洗浄した2インチのサファイア基板(C面)をサセプター4に載せる。

② 閉鎖チャンバー6内の空気を十分に排気してH₂で置換する。

③ H₂を反応ガス噴射管2と副噴射管3とから閉鎖チャンバー6に流しながら、基板1温度を1150℃まで上昇させ10分間保持する。

④ その後、基板1の温度をゆっくりと550℃まで下げる。

⑤ 次に、上部の副噴射管3から水素と窒素とを、反応ガス噴射管2からはアンモニアガスと水素とTMGとトリメチルインジウム(TMI)ガスと

この発明の方法で得られた半導体結晶膜を従来品と比較するために、下記の工程でサファイア基板の表面にGaNを成長させた。

成長装置には、第3図に示す構造のものを使用した。この図に示す装置は、サファイア基板1の上に、基板1から10mm離して、内径が8mmの細い反応ガス噴射管2を垂直に固定する。

① 洗浄してきれいな2インチのサファイア基板1(C面)を、サセプター4の上に載せる。

② ステンレス製の閉鎖チャンバー6を排気ポンプで排気して、内部をH₂で置換する。

③ その後、H₂ガスを、反応ガス噴射管2から閉鎖チャンバー6に供給しながら、サセプター4を1150℃まで上昇する。

④ その後、この状態を10分間保持し、サファイア表面の酸化膜を除去する。

⑤ 次に、基板1の反応温度を1000℃まで下げて安定するまで静置する。

⑥ 続いて、反応ガス噴射管2から、アンモニア

ガスと水素ガスとを供給する。

反応ガス噴射管が噴射するアンモニアガスの流量は5リットル/分、水素ガスの流量は1リットル/分に調整し、この状態で、温度が安定するまで待つ。

⑦ その後、反応ガス噴射管2から、アンモニアと水素ガスに加えて、TMGガスを噴射し始める。TMGガスの流量は、 2.7×10^{-4} モル/分とする。この状態で、成長が開始され、30分間成長させる。この成長過程において、サセプター4を5rpmで回転させる。

成長後、基板1を閉鎖チャンバー6から取り出して基板を観測すると、2インチφのサファイア基板1の中心部に、約8mmφのGa_{0.5}Nが7μm成長しており、それより外側の領域はほとんど成長しなかった。

また、この方法は、1回の反応で閉鎖チャンバー6に設けられた上部の石英窓が真っ黒になり、内部が見えなくなった。

晶膜は、キャリア濃度が従来品に比較して1桁以上も少なく、ホール移動度が5倍以上も大きく極めて高純度でできる特長も実現する。

また、この発明の方法は、基板にガスを噴射する副噴射管は、何回反応しても全く汚れなかった。このため、副噴射管の外部に設けた赤外線放射温度計で、基板の温度をモニターすることができる。

さらに、反応ガスを流す反応ガス噴射管をサセプターの横に配設することが可能となるので、この温度がほとんど上昇せず、Ga_{0.5}Nの付着がほとんどなく、Gaメルトが反応中に基板に落ちて歩留を低下させることがない。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の方法を示すガスの流動方向を示す側面図、第2図はこの発明の方法に使用する半導体結晶膜の成長装置の概略断面図、第3図ないし第6図は従来の半導体結晶膜の成長装置の概略断面図である。

1…基板、 2…反応ガス噴射管、

さらに、この装置で続けて2回目の反応を行うと、サファイア基板1の中心8mmφの成長領域に多数Ga_{0.5}Nが付着しており、このGa_{0.5}Nが付着しているところはGa_{0.5}Nが成長しておらず、非常に歩留が悪かった。

【発明の効果】

以上のように、この発明の半導体結晶膜の成長方法で、サファイア基板の表面に半導体結晶膜を成長させると、外径が2インチφのサファイア基板を使用して、その全体にGa_{0.5}Nを成長させる。

これに対して、従来の方法は、2インチφのサファイア基板を使用するにもかかわらず、表面に成長させた半導体結晶膜の有効面積は僅かに10mmφ以下にしかない。

この発明の方法は、2インチφのサファイア基板(C面)の全面に、均一に結晶膜を成長でき、一度に大きな半導体結晶膜を成長できて、工業用、産業用のメリットは非常に大である。

さらに、この発明の方法で製造された半導体

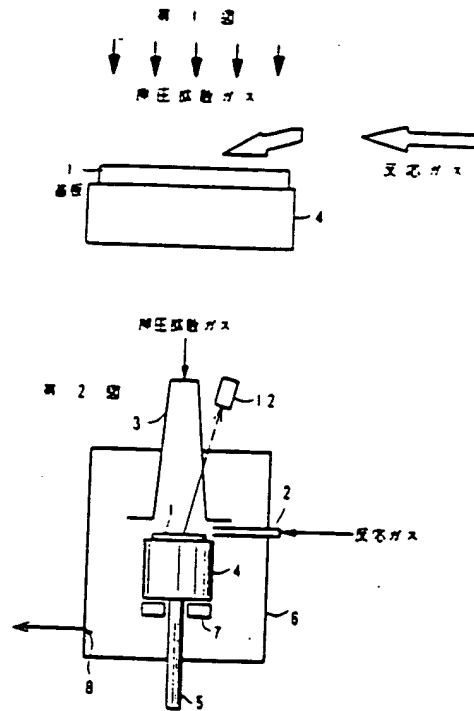
2…副噴射管、 4…サセプター、
5…シャフト、 6…閉鎖チャンバー、
7…ヒータ、 8…排気口、
12…放射温度計。

出願人 日亜化学工業株式会社

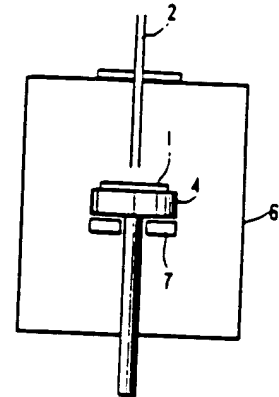
代理人 井理士 豊橋 康弘



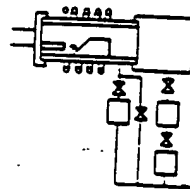
特開平4-164895 (7)



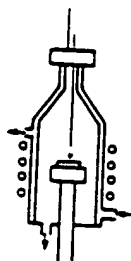
第 3 図



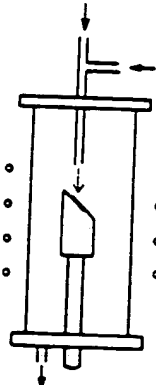
第 4 図



第 5 図



第 6 図



手続補正書 (目見)

平成3年10月3日

特許庁長官 森 沢 昌 殿

1. 事件の表示 平成2年 特 許 願 238665号
2. 発明の名称 半導体結晶膜の成長方法

3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人

住 所 徳島県阿南市上中町491番地100

名 称 日産化学工業株式会社

代表者 小 川 英 治

4. 代理人

住 所 徳島県徳島市金沢1丁目5番9号

電話 徳島(0886)64-2277(郵便番号770)

氏 名 (7435) 弁護士 豊 崎 廣 弘

外 資 系
の 法 律
事 務 所

5. 補正命令の日付 目見

6. 補正により増加する請求項の数 なし

7. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲の欄」、「発明の詳細な説明の欄」、「図面の簡単な説明の欄」および図面の第1図及び第2図

8. 補正の内容 別紙の通り(補正の対象の欄に記載した事項以外に内容に変更なし) 明細書と図面を補正する。

明 細 書

1. 発明の名称

半導体結晶膜の成長方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板の表面に反応ガスを噴射して、加熱された基板表面に半導体結晶膜を成長させる方法において、

基板の表面に、平行ないし傾斜して反応ガスを噴射すると共に、基板に向かって押圧ガスを噴射することを特徴とする半導体結晶膜の成長方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

この発明は、主として窒素化合物の半導体結晶膜を成長させる方法に関し、とくに、基板に反応ガスを噴射してその表面に半導体結晶膜を成長させる方法に関する。

【従来の技術】

一般に、Ga₂N、In₂N、Al₂Nまたはこれらの半導体結晶は、第3図～第6図に示される装置

2～5 μmぐらいのGa₂Nをサファイア基板の上に成長できる。

【発明が解決しようとする課題】

この方法で半導体結晶膜を基板上に成長させるには、反応ガスの流速を速くする必要がある。それは、反応ガスの流速を2 m/sec以上に速くしないと、Ga₂Nを成長できないことが理由である。この原因は、反応ガスの流速を速くしないと、TMGとNH₃が基板に到達するまでに、何か付加化合物ができてしまうとか、または反応温度が高いため熱対流が大きくて反応ガスが基板に到達しないことが理由と推測される。

このように、反応ガスを高速流とするために、従来の成長方法は、内径5 mm～10 mmの細い反応ガス噴射管を使用している。細い反応ガス噴射管は、基板の上方から5 mm～10 mm離れた位置に下向き開口を配設する。

この状態で、サファイア基板の表面にGa₂Nを成長させると、半導体結晶膜の面積も、約5 mm

で成長が行われる。

例えば、Ga₂Nを基板の表面に成長させる方法を第3図に基づいて説明すると次のようになる。

① 基板として、通常サファイアのC面を使用する。サファイア基板1をカーボンセプター4の上に載せる。

② H₂を流しながら、高周波誘導加熱によりカーボンセプター4を950℃～1150℃まで高温に加熱する。

③ Ga源として、トリメチルガリウム(TM₂G)、N源としてアンモニア(NH₃)を、H₂をキャリアーとして、反応ガス噴射管から基板表面に噴射する。

これらの反応ガスは、内径が約5 mm～10 mmの細い反応ガス噴射管2でもって、基板1上部のすぐ近くに噴射される。反応ガスの流速は、2 m/sec以上の高速流として、基板に吹き付けられる。

このようにして成長時間30分～60分間で約

～10 mm²となって非常に小さいものしか得られない。例えば、2インチ径のサファイア基板を使用すると、半導体結晶膜の成長面積は、約2/5以下であり、非常に歩留が悪い。このように、従来の成長方法では、基板の表面に10 mm²以上の大面積に、半導体結晶膜を均一に成長できない欠点があった。

また、従来の技術は、基板の表面に、一回半導体結晶膜を成長させる毎に、細い反応ガス噴射管の先に大量にGa₂Nの粒が付着する。このため次回に半導体結晶膜を成長させるときに、温度を上昇させると、反応ガス噴射管に付着したGa₂Nが分解してGaメタルができ、反応中にこのGaメタルが基板の上に落ちる欠点がある。基板の表面にGa₂Nが落ちた部分はGa₂Nが成長しなくなる。このため、サファイア基板の歩留が極端に悪くなる欠点がある。

このため、極端な場合は、毎回反応のたびごとに、細い反応ガス噴射管を新しいものと交換する

か、あるいは、洗浄する必要があり、作業性が非常に悪く大変であった。

この発明は、これらの欠点を解決することを目的に開発されたもので、この発明の重要な目的は、基板表面に大面積の半導体結晶膜を高い歩留で成長できる半導体結晶膜の成長方法を提供するにある。

【課題を解決する為の手段】

この発明の半導体結晶膜の成長方法は、従来の欠点を解決する為、基板と平行ないし傾斜して反応ガスを噴射し、さらに、基板に向かって押圧ガスを流すように構成したものである。

この発明の半導体結晶膜の成長方法は、基板に平行ないし傾斜して噴射された反応ガスを、押圧ガスでもって、基板に吹き付けられるように方向転換させている。

好ましい例においては、反応ガスを基板と平行な方向に高速で噴射し、押圧ガスを基板に垂直な方向に流して、基板の上部で反応ガスを基板に向

方向に変更する。

以下、この発明の成長方法を実現する装置を示す第2図に基づいて、半導体結晶膜が成長される状態を説明する。

この図に示す装置を使用して、サファイヤ基板にGaNを成長させるには、反応ガス噴射管2からTMGと、 NH_3 と、 H_2 とを混合した反応ガスを基板1と平行方向に流す。さらに、基板1の上部より、副噴射管3でもって、押圧ガスとして $\text{N}_2 + \text{H}_2$ の混合ガスを基板1に向けて垂直に流す。

サファイヤ基板1は、1000～1050℃に加熱されたサセプター4に載せられて水平面で回転される。サセプター4は、下面の中心に垂直に固定されたシャフト5で回転される。反応容器6内の成長圧力は大気圧に調整されている。

【実施例】

以下、この発明の実施例を図面に基いて説明する。但し、以下に示す実施例は、この発明の技術思想を具体化する為の方法を例示するものであ

けて吹き付けるように方向変更する投目をしている。

基板の上部から垂直に流す押圧ガスは、 H_2 、 N_2 、 NH_3 ガスを単独で、あるいはこれ等の混合ガスが使用できる。この方向に噴射される押圧ガスは、反応ガスの方向を基板に向かう方向に変えるものであるから、反応ガスに害をおよぼさない全ての不活性なガスを使用できる。

基板に上から垂直に押圧ガスを流す副噴射管は、好ましくは、下方に向かって太くなる円錐形に形成される。この形状の副噴射管で押圧ガスを噴射すると、反応ガスを均一に基板に向かって流すことができ、サファイヤ表面に均一にGaNを成長できる特長がある。

【作用】

この発明の半導体結晶膜の成長方法は、第1図に示すように、反応ガスを基板1と平行ないしは傾斜して噴射し、さらに、押圧ガスを基板1に向かって噴射して、反応ガスを基板1に吹き付ける

って、この発明の方法は、成長条件や使用する装置の構造を下記のものに特定するものでない。この発明の半導体結晶膜の成長方法は、特許請求の範囲に記載の範囲に於て、種々の変更を加えることができる。

さらに、実施例を説明する前に、この発明の成長方法に使用できる装置を説明する。

第2図に示す半導体結晶膜の成長装置は、GaN、AlN、InNあるいはこれ等の遷移のエピタキシャル膜を、MOCVD法で成長させる装置であって、反応容器6と、サセプター4と、ヒータ7と、反応ガス噴射管2と、副噴射管3とを備えている。

反応容器6は、ステンレスでもって、外気から遮断できる閉鎖された形状に作られている。反応容器6は、図示しないが、サファイヤの基板1を出し入れする出入口が設けられている。出入口は、気密に閉塞できる蓋が取り付けられている。さらに、反応容器6には、内部のガスを排気する排気

口8が開口されている。排気口8は、真空ポンプ(図示せず)に連結されており、真空ポンプでガスが強制的に排気される構造となっている。

サセプター4は、上面が水平で、それ自体が水平面内で回転自在にできるようになっており反応容器6内に配設されている。したがって、サセプター4は、例えば直径が30~100mm、高さが30~50mmの円柱状で、下面の中心に垂直にシャフト5で固定されている。

サセプター4は、下面に配設されたヒータ7によって1000℃以上に加熱される。サセプター4は耐熱性があり、しかも、加熱状態において反応容器6内のガスを汚染しない物質、例えば、炭素の表面を炭化硅素でコーティングした材質で作られる。

ヒータ7は、サセプター4の下方に、接近するが接触しないように配設されており、サセプター4に内蔵された温度センサー(図示せず)で制御されて、サセプター4を設定温度に過熱する。

口される。

第2図に示す半導体結晶膜の成長装置を使用し、下記の状態で窒素化合物である半導体結晶膜を成長させる。

[実施例1]

下記の工程でサファイヤ基板のC面にGaNを成長させる。

- ① 洗浄してきれいな2インチφのサファイヤ基板1をサセプター4の上に載せる。
- ② ステンレス製の反応容器6内の空気を真空ポンプで排気して、内部をH₂で置換する。
- ③ その後、H₂ガスを、反応ガス噴射管2と副噴射管3から反応容器6に供給しながら、サセプター4を1150℃まで上昇する。
- ④ その後、この状態を10分間保持し、サファイヤ基板表面の酸化膜を除去する。
- ⑤ 次に、基板1の温度を1000℃まで下げて安定するまで待つ。
- ⑥ 続いて、反応容器6上部の副噴射管3から水

素と窒素とを供給し、水平の反応ガス噴射管2からは、アンモニアガスと水素ガスを供給する。

副噴射管3から反応容器6に供給する水素ガスの流量は、5リットル/分、窒素の流量は5リットル/分とする。反応ガス噴射管2から供給するアンモニアガスの流量は5リットル/分、水素ガスの流量は1リットル/分に調整し、この状態で、温度が安定するまで待つ。

その後、反応ガス噴射管2からアンモニアと水素ガスに加えて、TMGガスを供給し始める。TMGガスの流量は、 5.4×10^{-3} モル/分とする。この状態で、成長を開始され、60分間成長させる。この成長過程において、サセプター4を5rpmで回転させる。

冷却後、得られた基板を反応容器6から取り出し、ノマルスキー顕微鏡により膜厚分布を観測した。その結果半導体結晶膜の膜厚は面内で4μm±10%に入っており、非常に均一であった。

さらに、この実施例1で得られたGaNはキャ

リア濃度が $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、ホール移動度が $250 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であった。

一般にホール測定において、キャリア濃度が低いほどキャリアとなる不純物濃度が低いか、またはキャリアとなる格子欠陥が少ないと考えられ、さらにホール移動度はその値が大きいほど、キャリアを散乱する不純物濃度、または格子欠陥が少ないと考えられている。通常、Ga₂Nの結晶ではN空孔がn型キャリアの起源とされており、一般的な電子キャリア濃度は $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、ホール移動度はおよそ $50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ とされており、この発明の方法で得られたGa₂N結晶は、このN空孔の発生を抑えることができたため、移動度が5倍も高く結晶性が非常に優れている。

また、装置の上部の副噴射管は全く汚れずに奇麗であった。さらに、この装置で2回以上続けて反応させても、成長された半導体結晶膜の表面に全くGaは付かなかった。

【実施例2】

まで上昇させる。

① 基板1が 1000°C に加熱された後、TMAに代わって、TMGガスを 5.4×10^{-3} モル/分の流量で供給して、60分間でGa₂Nを成長させる。

この時、副噴射管3と反応ガス噴射管2からは、水素とアンモニアガスとを前述の流量で供給する。

また、この成長過程において、サセプター4は5rpmで回転させる。

成長後、反応容器6から基板1を取り出して、ノルスキー顕微鏡で観察した。その結果この実施例2で得られた半導体結晶膜は、2インチのサファイア基板1全面に成長されており、その表面は鏡面で、膜厚は2インチ基板1全面で $5 \mu\text{m} \pm 10\%$ であった。

また、ホール測定を行うとキャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、ホール移動度 $350 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であり、結晶性に優れたものが得られた。

さらに、この方法の装置で2回以上続けて反応

下記の工程で、サファイア基板の表面にAlNをバッファ層として成長させ、その後Ga₂Nを成長する。

①～④ 実施例1に同じ。

⑤ 次に、基板1の温度を 600°C までゆっくりと下げる。

基板1の温度が 600°C になると、上部の副噴射管3からH₂を、反応ガス噴射管2からはアンモニアガスと水素とトリメチルアルミニウム(TMA)ガスを供給する。

副噴射管3から供給する水素の流量は15リットル/分とする。反応ガス噴射管2から供給するアンモニアガスの流量は5リットル/分、水素の流量は1リットル/分、TMAガスの流量は 1×10^{-3} モル/分とする。

この状態を1分間続けて、サファイア基板1の表面にAlNのバッファ層を成長させる。

⑥ 次にTMAガスの供給のみを停止して、他のガスを供給しながら、基板1の温度を 1000°C

にしても、反応ガス噴射管からGa₂が基板1上に飛んでくることがなく、基板1上には全くGa₂粒が付かなかった。また上部の副噴射管も全く汚れなかった。

ちなみに、AlNバッファ層をGa₂Nの成長前に形成するとGa₂Nの結晶性が格段に向上することが知られているが、そのAlNをバッファ層とする従来の方法で得られたものは、キャリア濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、ホール移動度 $250 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であった。

【実施例3】

下記の工程で、サファイア基板のC面にInGa₂Nを成長する。

①～④ 実施例1に同じ。

⑤ 次に、基板1の温度をゆっくりと 550°C まで下げて安定するまで待つ。

続いて、上部の副噴射管3から水素と窒素とを、反応ガス噴射管2からは、アンモニアガスと水素とTMGとトリメチルインジウム(TMI)

ガスとを供給する。

副噴射管3から供給する水素の流量は5リットル/分、窒素の流量は5リットル/分とする。

反応ガス噴射管2から供給するアンモニアガスの流量は5リットル/分、水素の流量は1リットル/分、TMGガスの流量は 2.2×10^{-4} モル/分、TMIガスの流量は 1.5×10^{-4} モル/分とする。

この状態を120分続けて、サファイヤ基板1の表面に、 $\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}$ の成長膜を成長させる。

成長後、基板1を反応容器6から取り出し膜厚を観測した。その結果、2インチ基板1全面にわたって、膜厚が $2\mu\text{m} \pm 10\%$ の InGaN が成長されていた。

なおこの試料のホール測定を行うと抵抗率が $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり測定不可能であるため、フォトルミネッセンスの測定によって結晶性の評価を行った。

- ① 洗浄してきれいな2インチφのサファイヤ基板1(C面)を、サセプター4の上に載せる。
 - ② ステンレス製の反応容器6を真空ポンプで排気して、内部を H_2 で置換する。
 - ③ その後、 H_2 ガスを、反応ガス噴射管2から反応容器6に供給しながら、サセプター4を1150℃まで上昇する。
 - ④ その後、この状態を10分間保持し、サファイヤ表面の酸化膜を除去する。
 - ⑤ 次に、基板1の反応温度を1000℃まで下げて安定するまで静置する。
 - ⑥ 続いて、反応ガス噴射管2から、アンモニアガスと水素ガスとを供給する。
- 反応ガス噴射管が噴射するアンモニアガスの流量は5リットル/分、水素ガスの流量は1リットル/分に調整し、この状態で、温度が安定するまで待つ。
- ⑦ その後、反応ガス噴射管2から、アンモニアと水素ガスに加えて、TMGガスを供給し始める。

一般に InGaN 結晶の抵抗率は非常に高く、

ホール測定はほとんど不可能である。従って、結晶性の評価法としてフォトルミネッセンスの測定を行うのが通常である。また、 InGaN 結晶においては、室温で440nm付近の青色のフォトルミネッセンスの発光は観測されにくいので、液体窒素、液体ヘリウム等で冷却して測定される。にもかかわらず、この発明の方法による InGaN 結晶は室温で440nmの発光を観測することができた。このことは、この結晶性が非常に優れたことを示すものである。

【従来法によるGaNの成長】

この発明の方法で得られた半導体結晶膜を従来品と比較するために、下記の工程でサファイヤ基板の表面にGaNを成長させた。

成長装置には、第3図に示す構造のものを使用した。この図に示す装置は、サファイヤ基板1の上に、基板1から10mm離して、内径が8mmφの細い反応ガス噴射管2を垂直に固定する。

TMGガスの流量は、 2.7×10^{-4} モル/分とする。この状態で、成長が開始され、30分間成長させる。この成長過程において、サセプター4を5rpmで回転させる。

成長後、基板1を反応容器6から取り出して膜厚を観測すると、2インチφのサファイヤ基板1の中心部に、約8mmφのGaNが $7\mu\text{m}$ 成長しており、それより外側の領域はほとんど成長しなかった。

また、この方法は、1回の反応で反応容器6に設けられた上部の石英窓が真っ黒になり、内部が見えなくなった。

さらに、この装置で続けて2回目の反応を行うと、サファイヤ基板1の中心8mmφの成長領域に多数Gaが付着しており、このGaが付着しているところはGaNが成長しておらず、非常に歩留が悪かった。

【発明の効果】

以上のように、この発明の半導体結晶膜の成長

方法で、サファイヤ基板の表面に半導体結晶膜を成長させると、外径が2インチφのサファイヤ基板を使用して、その全体にGaNを成長させる。

これに対して、従来の方法は、2インチφのサファイヤ基板を使用するにもかかわらず、表面に成長させた半導体結晶膜の有効面積は僅かに10mmφ以下にしかない。

この発明の方法は、2インチφのサファイヤ基板(C面)の全面に、均一に結晶膜を成長でき、一度に大きな半導体結晶膜を成長できて、工業用、産業用のメリットは非常に大である。

さらに、この発明の方法で製造された半導体結晶膜は、キャリア濃度が従来品に比較して1桁以上も少なく、ホール移動度が5倍以上も大きく極めて高純度でできる特長も実現する。

また、この発明の方法は、基板にガスを噴射する副噴射管は、何度反応しても全く汚れなかった。このため、副噴射管の外部に設けた赤外線放射温度計で、基板の温度をモニターすることができる。

さらに、反応ガスを流す反応ガス噴射管をサセプターの横に配設することが可能となるので、この速度がほとんど上昇せず、GaNの付着がほとんどなく、Gaメルトが反応中に基板に落ちて歩留を低下させることがない。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の方法を示すガスの流動方向を示す側断面図、第2図はこの発明の方法に使用する半導体結晶膜の成長装置の概略断面図、第3図ないし第6図は従来の半導体結晶膜の成長装置の概略断面図である。

- | | |
|-----------|------------|
| 1…基板、 | 2…反応ガス噴射管、 |
| 3…副噴射管、 | 4…サセプター、 |
| 5…シャフト、 | 6…反応容器、 |
| 7…ヒータ、 | 8…排気口、 |
| 12…放射温度計。 | |

出願人 日産化学工業株式会社

代理人 井理士 豊橋 康弘

